



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    4 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 2  
Application Number:

[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 2 ]

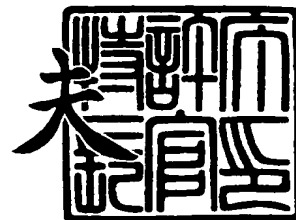
出      願      人  
Applicant(s):      本田技研工業株式会社  
                         日本インシュレーション株式会社



2 0 0 4 年    3 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 2452003JP

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 53/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 石田 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 政谷 忠寿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 古賀 美弥子

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県本巣郡穂積町大字野田新田字北沼4064-1  
日本インシュレーション株式会社 生産事業部 中央技術研究所内

【氏名】 柴原 数雄

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県本巣郡穂積町大字野田新田字北沼4064-1  
日本インシュレーション株式会社 生産事業部 中央技術研究所内

【氏名】 柘植 研一



## 【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000149136

【氏名又は名称】 日本インシュレーション株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711885

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自動車排ガス浄化用燃焼触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

【請求項 2】 非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

【請求項 3】 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種、カルシウム塩並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

【請求項 4】 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

【請求項 5】 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 6】 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗することを特徴とする請求項 2 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 7】 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成することを特徴とする請求項 3 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 8】 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗した後、更に焼成することを特徴とする請求項 4 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 9】 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成後、更に水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗することを特徴とする請求項 4 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 10】 珪酸カルシウムと反応させる銅塩がシュウ酸銅であることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

【請求項 11】請求項 5～10 のいずれかに記載の製造方法により製造された自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車排ガス浄化用燃焼触媒に関する。本明細書における自動車には、自動二輪車及び原動機付き自転車も含まれる。

【0002】

【従来の技術】

従来、自動車の排ガスを浄化するための燃焼触媒が種々開発されている。例えば、アルミナ等の担体に触媒活性を有する白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属を担持してなる燃焼触媒が知られている。

【0003】

具体的には、例えば、特許文献 1 には、触媒担体上に白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の貴金属を含有する活性アルミナを主成分とした第 1 コート層を設け、該第 1 コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第 2 コート層を設け、該第 2 コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第 3 コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0004】

既存の燃焼触媒の中でも、特に上記のような貴金属を活性成分とする燃焼触媒は、排ガス浄化活性が高いことが知られている。しかしながら、このような燃焼触媒は、貴金属成分が高価であるためコストが高いという問題がある。特に、担体としてアルミナ等を用いる場合には、更に燃焼触媒のコストが高くなる。

【0005】

従って、従来品よりも安価で且つ排ガス浄化活性の高い燃焼触媒の開発が望まれている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【特許文献 1】

特開平 7 - 2 5 6 1 1 3 号公報

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来品よりも安価で且つ排ガス浄化活性の高い燃焼触媒を提供することを主な目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の無機材料及び銅化合物を含んでなる材料が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、下記の自動車排ガス浄化用燃焼触媒及びその製造方法に係るものである。

1. カルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒（第 1 発明）。
2. 非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒（第 2 発明）。
3. 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種、カルシウム塩並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒（第 3 発明）。
4. 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒（第 4 発明）。
5. 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させることを特徴とする上記項 1 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。
6. 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗することを特徴とする上記項 2 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。
7. 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成することを

特徴とする上記項 3 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

8. 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗した後、更に焼成することを特徴とする上記項 4 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

9. 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成後、更に水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗することを特徴とする上記項 4 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

10. 珪酸カルシウムと反応させる銅塩がシュウ酸銅であることを特徴とする上記項 5～9 のいずれかに記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒の製造方法。

11. 上記項 5～10 のいずれかに記載の製造方法により製造された自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

12. 自動車排ガスに含まれる一酸化炭素及び／又はプロピレンを除去するために用いる上記項 1～4 及び 11 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

13. 自動車排ガスに含まれる一酸化炭素及び／又はプロピレンを二酸化炭素及び／又は水に転化するために用いる上記項 1～4 及び 11 に記載の自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

##### 第 1 発明の自動車排ガス浄化用燃焼触媒

第 1 発明の燃焼触媒は、カルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含む。

#### 【0011】

カルシウム塩としては特に限定されず、例えば、石膏、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、シュウ酸カルシウム等が使用できる。

#### 【0012】

非晶質シリカとしては特に限定されず、公知のもの又は市販品が使用できる。

#### 【0013】

銅化合物としても特に限定されず、例えば、珪酸カルシウムを銅の硫酸塩と反応させた場合に生成する  $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (但し  $x$  は約 3)、 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  等；珪酸カルシウムを銅の塩酸塩と反応させた場合



に生成する  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  等；珪酸カルシウムを銅の硝酸塩と反応させた場合に生成する  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  等；珪酸カルシウムを銅のシュウ酸塩と反応させた場合に生成する銅化合物であって、図 1 に示すように X 線回折図形の  $2\theta = 23.5^\circ$  付近及び  $2\theta = 31.0^\circ$  付近にピークを有する銅化合物、等が使用できる。

#### 【0014】

燃焼触媒中のカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物の含有割合は特に限定されず、用いる原料の種類等に応じて異なるが、例えば、後記の製造方法で示した範囲から、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0015】

燃焼触媒には、上記 3 成分の他、燃焼触媒活性を妨げない範囲において添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては特に限定されず、燃焼触媒の分野で公知のものが使用できる。添加剤の種類、配合量等は、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0016】

##### 製造方法

燃焼触媒の製造方法としては、所定の 3 成分を含むものが得られる限り特に限定されない。製造方法としては、例えば、カルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を混合する方法、反応により少なくとも所定の 3 成分を生成する化合物どうしを反応させる方法等が挙げられる。

#### 【0017】

この中でも、後者の方法（反応による方法）であって、特に珪酸カルシウムと銅塩とを反応させる方法が好ましい。以下、本製造方法について説明する。

#### 【0018】

珪酸カルシウムとしては特に限定されず、合成珪酸カルシウム又は天然珪酸カルシウムのいずれでもよいが、反応性、成形性等を考慮すると、合成珪酸カルシウムが好ましい。

#### 【0019】

合成珪酸カルシウムとしては、石灰原料と珪酸原料とから水熱反応により得ら

れるもの、例えば、ゾノトライト、トベルモライト、フォシジャイト、ジャイロライト、 $\alpha$ -ダイカルシウムシリケート、トリカルシウムシリケート、ヒレブランドイト、ローゼンハナイト、トラスコタイト、リエライト、カルシオコンドロダイト、キルコアナイト、アフィライト等が挙げられる。また、準結晶質珪酸カルシウム ( $\text{CSH}_n$ ) 等の合成珪酸カルシウム水和物、上記ゾノトライト、トベルモライト等の合成珪酸カルシウム水和物を加熱して得られるワラストナイト等も挙げられる。

#### 【0020】

銅塩としては、珪酸カルシウムと反応してカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を生成するものであればよい。例えば、銅の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、各種錯塩及び塩化物等が挙げられる。この中でも、特に銅のシュウ酸塩が好ましい。

#### 【0021】

具体的には、例えば、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (シュウ酸銅) が好ましい。シュウ酸銅を用いる場合には、排ガス浄化活性の高い燃焼触媒が得られ易い。

#### 【0022】

珪酸カルシウムと銅塩とを反応させる方法は特に限定されない。例えば、珪酸カルシウムの水性スラリーに銅塩を混合する方法、珪酸カルシウムの成形体に銅塩の溶液を含浸させる方法、珪酸カルシウムの粉粒体を銅塩の溶液に混合する方法等が挙げられる。

#### 【0023】

珪酸カルシウムと反応させる銅塩の量は特に限定されず、最終製品の目的、所望の性能等を考慮して適宜設定できる。銅塩の量は、珪酸カルシウムに対して反応当量でもよく、それを超える量でもよく、或いは当量未満でもよい。

#### 【0024】

珪酸カルシウムと銅塩との反応により、石膏、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、シュウ酸カルシウム等のカルシウム塩；非晶質シリカ； $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （但し  $x$  は約 3）、 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 、 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、図 1 に示すような X 線回折図形の  $2\theta = 23.5^\circ$  付近及び  $2\theta = 31.0^\circ$  付近にピークを有する銅化合物等が得られる。

#### 【0025】

より具体的には、銅塩として  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた場合には、珪酸カルシウムとの反応により  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  等のカルシウム塩；非晶質シリカ； $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （但し  $x$  は約 3）、 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  等の銅化合物（塩基性銅化合物）が得られる。また銅塩として  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  を用いた場合には、珪酸カルシウムとの反応により  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaC}_2\text{O}_4$  等のカルシウム塩；非晶質シリカ；図 1 に示すような X 線回折図形の  $2\theta = 23.5^\circ$  付近及び  $2\theta = 31.0^\circ$  付近にピークを有する銅化合物等が得られる。

#### 【0026】

珪酸カルシウムに対して反応当量未満の銅塩を用いた場合には、反応生成物に未反応珪酸カルシウムが残存する場合があるが触媒性能上支障はない。珪酸カルシウム成形体の表層部だけが銅塩と反応した場合でも触媒性能上支障はない。

#### 【0027】

このようにして得られた反応生成物（珪酸カルシウムの粉粒体を銅塩の溶液と反応させる場合には、反応後の懸濁液をろ過して得たもの）を、必要に応じて成形等により所望の形状とし、また必要に応じて乾燥等することにより、所定のカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含む燃焼触媒が得られる。

#### 【0028】

前記で説明した方法により得られる燃焼触媒中の所定成分の含有割合は特に限定的ではないが、燃焼触媒 100 重量%中、通常、カルシウム塩 1～50 重量%程度、非晶質シリカ 1～30 重量%程度、銅化合物 2～85 重量%程度である。但し、各成分の含有割合は、燃焼触媒の所望の性能等に応じて適宜設定でき、必

ずしも上記範囲に限定されない。

#### 【 0 0 2 9 】

反応生成物の成形方法としては特に限定されないが、例えば、プレス成形法、押出成形法、鋳型成形法、抄造法、造粒法等が挙げられる。必要に応じて、成形時に加熱してもよく、成形後に乾燥、水蒸気養生等をしてよい。また成形体を粉砕して粉末状にしてもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 第 2 発明の自動車排ガス浄化用燃焼触媒

第 2 発明の燃焼触媒は、非晶質シリカ及び銅化合物を含む。

#### 【 0 0 3 1 】

非晶質シリカとしては特に限定されず、公知のもの又は市販品が使用できる。

#### 【 0 0 3 2 】

銅化合物としては特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明したものと同一ものが使用できる。

#### 【 0 0 3 3 】

燃焼触媒中の非晶質シリカ及び銅化合物の含有割合は特に限定されず、用いる原料の種類等に応じて異なるが、例えば、後記の製造方法で示した範囲から、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【 0 0 3 4 】

燃焼触媒には、上記 2 成分の他、燃焼触媒活性を妨げない範囲において添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては特に限定されず、燃焼触媒の分野で公知のものが使用できる。添加剤の種類、配合量等は、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【 0 0 3 5 】

##### 製造方法

燃焼触媒の製造方法としては、所定の 2 成分を含むものが得られる限り特に限定されない。製造方法としては、例えば、非晶質シリカ及び銅化合物を混合する方法、反応により少なくとも所定の 2 成分を生成する化合物どうしを反応させる方法等が挙げられる。

**【0036】**

この中でも、後者の方法（反応による方法）であって、特に珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗する方法が好ましい。以下、本製造方法について説明する。

**【0037】**

珪酸カルシウム及び銅塩としては特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明したものと同一ものが使用できる。

**【0038】**

珪酸カルシウムと銅塩とを反応させる方法及び珪酸カルシウムと反応させる銅塩の量も特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明した方法及び量に倣って設定できる。

**【0039】**

珪酸カルシウムと銅塩との反応により、第1発明の燃焼触媒において説明したような反応生成物、即ちカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含む反応生成物が得られる。

**【0040】**

珪酸カルシウムに対して反応当量未満の銅塩を用いた場合には、反応生成物に未反応珪酸カルシウムが残存する場合があるが触媒性能上支障はない。珪酸カルシウム成形体の表層部だけが銅塩と反応した場合でも触媒性能上支障はない。

**【0041】**

次いで、反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗する。水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗する条件としては、反応生成物に含まれるカルシウム塩を十分に水溶化して除去できる限り特に限定されない。

**【0042】**

水洗する際には、反応生成物を水と接触させればよい。

**【0043】**

酸処理には、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸等の酸処理液が使用できる。酸

処理液の濃度は特に限定されないが、通常 1 ～ 1 2 規定、好ましくは 3 ～ 8 規定程度である。酸処理の際には、反応生成物と酸処理液とを接触させればよい。

#### 【 0 0 4 4 】

銅塩水溶液による処理には、例えば、銅の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物等の水溶液が使用できる。銅塩水溶液の濃度は特に限定されないが、通常 2 ～ 3 0 重量%、好ましくは 3 ～ 1 0 重量%程度である。処理の際には、反応生成物と当該水溶液とを接触させればよい。

#### 【 0 0 4 5 】

これら酸処理又は銅塩水溶液による処理は、例えば、珪酸カルシウムと反応させる銅塩としてシュウ酸銅を用いる場合に有効である。この理由は、次の通りである。シュウ酸銅と珪酸カルシウムとの反応により得られるシュウ酸カルシウムは水に難溶性であるため、水洗だけではシュウ酸カルシウムは十分に除去できない。しかしながら、酸処理又は銅塩水溶液による処理、例えば、硫酸銅水溶液との接触により、シュウ酸カルシウムを水溶性の硫酸カルシウムに変えれば、後の水洗によりこれを除去できるからである。勿論、珪酸カルシウムと反応させる銅塩がシュウ酸銅以外であっても、同様に、水に難溶性又は不溶性のカルシウム塩を生成するものに対しては、好適に適用できる。

#### 【 0 0 4 6 】

これら酸処理又は銅塩水溶液による処理後は、反応生成物を水洗する。中性となるまで水洗することが好ましい。これらの処理条件によっては、不可避免的にわずかなカルシウム塩が反応生成物に残存する場合があるが、触媒性能上特に支障はない。

#### 【 0 0 4 7 】

前記で説明した方法により得られる燃焼触媒中の所定成分の含有割合は特に限定的ではないが、燃焼触媒 1 0 0 重量%中、通常、非晶質シリカ 0 . 5 ～ 4 0 重量%程度、銅化合物 3 ～ 9 5 重量%程度である。但し、各成分の含有割合は、燃焼触媒の所望の性能等に応じて適宜設定でき、必ずしも上記範囲に限定されない。

#### 【 0 0 4 8 】

反応生成物の形成方法としては特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明した方法が採用できる。但し、水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理は成形の前に行う方が好ましい。

#### 【0049】

##### 第3発明の自動車排ガス浄化用燃焼触媒

第3発明の燃焼触媒は、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも1種、カルシウム塩並びに銅酸化物を含む。

#### 【0050】

結晶質シリカ及び非晶質シリカとしては特に限定されず、公知のもの又は市販品が使用できる。

#### 【0051】

カルシウム塩としては特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明したものと同一ものが使用できる。

#### 【0052】

銅酸化物としても特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明した銅化合物を焼成することにより生成するCuO、Cu<sub>2</sub>O等が使用できる。

#### 【0053】

燃焼触媒中の結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも1種、カルシウム塩並びに銅酸化物の含有割合は特に限定されず、用いる原料の種類等に応じて異なるが、例えば、後記の製造方法で示した範囲から、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0054】

燃焼触媒には、上記3成分（結晶質シリカ及び非晶質シリカはまとめてシリカ1成分とする）の他、燃焼触媒活性を妨げない範囲において添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては特に限定されず、燃焼触媒の分野で公知のものが使用できる。添加剤の種類、配合量等は、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0055】

##### 製造方法

燃焼触媒の製造方法としては、所定の 3 成分を含むものが得られる方法であれば特に限定されない。製造方法としては、例えば、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種、カルシウム塩並びに銅酸化物を混合する方法、反応により少なくとも所定の 3 成分を生成する化合物どうしを反応させる方法等が挙げられる。

#### 【0 0 5 6】

この中でも、後者の方法（反応による方法）であって、特に珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成する方法が好ましい。以下、本製造方法について説明する。

#### 【0 0 5 7】

珪酸カルシウム及び銅塩としては特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明したものと同一ものが使用できる。

#### 【0 0 5 8】

珪酸カルシウムと銅塩とを反応させる方法及び珪酸カルシウムと反応させる銅塩の量も特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明した方法及び量に倣って設定できる。

#### 【0 0 5 9】

珪酸カルシウムと銅塩との反応により、第 1 発明の燃焼触媒において説明したような反応生成物、即ちカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含む反応生成物が得られる。

#### 【0 0 6 0】

珪酸カルシウムに対して反応当量未満の銅塩を用いた場合には、反応生成物に未反応珪酸カルシウムが残存する場合があるが触媒性能上支障はない。珪酸カルシウム成形体の表層部だけが銅塩と反応した場合でも触媒性能上支障はない。

#### 【0 0 6 1】

次いで、反応生成物を焼成する。焼成条件は特に限定されないが、通常、酸化雰囲気又は大気中 1 5 0 ～ 8 0 0 ℃、好ましくは 5 0 0 ～ 8 0 0 ℃で焼成すればよい。焼成時間も特に限定されないが、通常 1 ～ 1 0 時間、好ましくは 2 ～ 8 時間程度である。焼成により、反応生成物が一旦収縮するため、後に高温下で燃焼



触媒として使用した際の収縮を抑制できる。

#### 【0062】

焼成条件によってはカルシウム塩がわずかに熔融・分解したり、カルシウム酸化物が生成する場合がある。銅酸化物に完全に変化しなかった銅化合物が不可避免に残存したり、焼成される過程で銅化合物から銅塩が生成する場合がある。非晶質シリカの一部が結晶質シリカに転移する場合がある。これらの場合も、触媒性能上特に支障はない。

#### 【0063】

前記で説明した方法により得られる燃焼触媒中の所定成分の含有割合は特に限定的ではないが、燃焼触媒100重量%中、通常、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも1種0.5～30重量%程度（なお結晶質シリカ及び非晶質シリカの割合は特に限定されない）、カルシウム塩1～55重量%程度、銅酸化物2～85重量%程度である。但し、各成分の含有割合は、燃焼触媒の所望の性能等に応じて適宜設定でき、必ずしも上記範囲に限定されない。

#### 【0064】

反応生成物の形成方法としては特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明した方法が採用できる。なお、焼成は成形の前後いずれに行ってもよい。

#### 【0065】

##### 第4発明の自動車排ガス浄化用燃焼触媒

第4発明の燃焼触媒は、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも1種並びに銅酸化物を含む。

#### 【0066】

結晶質シリカ及び非晶質シリカとしては特に限定されず、公知のもの又は市販品が使用できる。

#### 【0067】

銅酸化物としては特に限定されず、第1発明の燃焼触媒において説明した銅化合物を焼成することにより生成するCuO、Cu<sub>2</sub>O等が使用できる。

#### 【0068】

燃焼触媒中の結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも1種並びに銅酸化物

の含有割合は特に限定されず、用いる原料の種類等に応じて異なるが、例えば、後記の製造方法で示した範囲から、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0069】

燃焼触媒には、上記 2 成分（結晶質シリカ及び非晶質シリカはまとめてシリカ 1 成分とする）の他、燃焼触媒活性を妨げない範囲において添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては特に限定されず、燃焼触媒の分野で公知のものが使用できる。添加剤の種類、配合量等は、最終製品の目的、所望の性能等に応じて適宜設定できる。

#### 【0070】

##### 製造方法

燃焼触媒の製造方法としては、所定の 2 成分を含むものが得られる方法であれば特に限定されない。製造方法としては、例えば、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種並びに銅酸化物を混合する方法、反応により少なくとも所定の 2 成分を生成する化合物どうしを反応させる方法等が挙げられる。

#### 【0071】

この中でも、後者の方法（反応による方法）であって、特に、

- ① 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗した後、更に焼成する方法、
  - ② 珪酸カルシウムと銅塩とを反応させて得られた反応生成物を焼成後、更に水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗する方法、
- が好ましい。以下、これらの製造方法について説明する。

#### 【0072】

珪酸カルシウム及び銅塩としては特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明したものと同一ものが使用できる。

#### 【0073】

珪酸カルシウムと銅塩とを反応させる方法及び珪酸カルシウムと反応させる銅塩の量も特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明した方法及び量に倣って設定できる。

## 【0074】

珪酸カルシウムと銅塩との反応により、第1発明の燃焼触媒において説明したような反応生成物、即ちカルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含む反応生成物が得られる。

## 【0075】

珪酸カルシウムに対して反応当量未満の銅塩を用いた場合には、反応生成物に未反応珪酸カルシウムが残存する場合があるが触媒性能上支障はない。珪酸カルシウム成形体の表層部だけが銅塩と反応した場合でも触媒性能上支障はない。

## 【0076】

①の方法では、珪酸カルシウムと銅塩との反応後、反応生成物を水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗した後、更に焼成する。

## 【0077】

水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理条件としては、第2発明の燃焼触媒において説明した条件が採用できる。水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理条件によっては、不可避免的にわずかなカルシウム塩が残存する場合があるが、触媒性能上特に支障はない。

## 【0078】

焼成条件としては、第3発明の燃焼触媒において説明した条件が採用できる。焼成条件によっては、銅酸化物に完全に变化しなかった銅化合物が不可避免に残存したり、焼成過程で銅化合物から銅塩が生成する場合がある。また、非晶質シリカの一部が結晶質シリカに転移する場合がある。いずれの場合も触媒性能上支障はない。

## 【0079】

②の方法では、珪酸カルシウムと銅塩との反応後、反応生成物を焼成後、更に水洗するか、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理を経て水洗する。

## 【0080】

焼成条件、水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理条件については、上記①の方法において説明した条件と同じである。②の方法の場合にも、カルシウム塩及び銅化合物の残存、非晶質シリカの結晶質シリカへの転移等が生じる場

合がある。いずれの場合も触媒性能上支障はない。

#### 【0081】

前記①及び②の方法により得られる燃焼触媒中の所定成分の含有割合は特に限定ではないが、燃焼触媒 1 0 0 重量%中、通常、結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種 0. 5 ～ 4 5 重量%程度（なお結晶質シリカ及び非晶質シリカの割合は特に限定されない）、銅酸化物 3 ～ 9 5 重量%程度である。但し、各成分の含有割合は、燃焼触媒の所望の性能等に応じて適宜設定でき、必ずしも上記範囲に限定されない。

#### 【0082】

反応生成物の形成方法としては特に限定されず、第 1 発明の燃焼触媒において説明した方法が採用できる。なお、水洗、又は酸処理もしくは銅塩水溶液による処理は成形の前に行う方が好ましい。

#### 【0083】

##### 燃焼触媒の使用態様

本発明の燃焼触媒は、自動車排ガスの浄化用である。特に自動車排ガス中の一酸化炭素及び／又は未燃炭化水素の浄化用として好適に適用できる。未燃炭化水素としては、例えば、アセチレン、エタン、プロパン、プロピレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等が挙げられる。

#### 【0084】

本発明の燃焼触媒は、自動車排ガス成分の中でも、特に一酸化炭素及び／又はプロピレンを二酸化炭素及び／又は水に転化する用途に好適に使用できる。本発明の燃焼触媒は、通常 1 5 0 ～ 9 0 0 ℃において排ガス（特に、一酸化炭素及び／又はプロピレン）浄化活性を発揮するが、特に 4 0 0 ～ 8 0 0 ℃において高い排ガス浄化活性を発揮する。

#### 【0085】

本発明の燃焼触媒の形状は特に限定されず、使用態様に応じて適宜設定できる。例えば、成形体（棒状、板状、ハニカム状等）でもよく、粉末状でもよく、粒状でもよい。抄造により紙状、シート状等に成形してもよく、これらの積層体にしてもよい。

**【 0 0 8 6 】**

成形体にする場合には、燃焼触媒に有機繊維、無機繊維等を配合してもよい。これにより、成形体の保形性、強度等を向上させることができる。

**【 0 0 8 7 】**

本発明の燃焼触媒の使用方法は、本発明の燃焼触媒と排ガスとを接触させることができる限り特に限定されず、既存の排ガス燃焼触媒の使用方法に倣って使用することもできる。例えば、粉末状又は粒状の燃焼触媒を反応管に充填してなる充填体に排ガスを流通させ、燃焼触媒と排ガスとを接触させればよい。より具体的には、そのような充填体を触媒コンバーター又はその他の排ガスの流路に設置すればよい。必要に応じて、ハニカム等に固定して使用してもよい。固定方法等は特に限定されず、公知の方法に従えばよい。

**【 0 0 8 8 】****【作用】**

加熱下において、本発明の燃焼触媒に自動車排ガスが接触すると、自動車排ガスが酸化燃焼により浄化される。具体的には、自動車排ガス成分、特に一酸化炭素及び／又は未燃炭化水素（特にプロピレン）が燃焼分解されて二酸化炭素及び／又は水に転化する。このような燃焼触媒効果は、長期にわたり維持できる。

**【 0 0 8 9 】****【発明の効果】**

本発明の燃焼触媒は、貴金属を主たる活性成分とした既存の燃焼触媒と比較して、安価である。また排ガス浄化活性も高いものである。特に、4 0 0 ～ 8 0 0 ℃において、自動車排ガス中の一酸化炭素及び／又は未燃炭化水素（特にプロピレン）を浄化する能力が高い。

**【 0 0 9 0 】****【実施例】**

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

**【 0 0 9 1 】****実施例 1（第 1、3 発明の燃焼触媒）**

(1) ゴノトライト球状二次粒子からなる合成珪酸カルシウムの水性スラリー 349 g (固形分 30 g) にシュウ酸銅懸濁液 ( $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ : 52 g、水: 2000 g) を加えて、80℃で20時間攪拌 (150 rpm) して反応させた。反応後のスラリーを吸引濾過し、固形分を 105℃において12時間乾燥させた。これにより、シュウ酸カルシウム、非晶質シリカ及びX線回折図形の  $2\theta = 23.5^\circ$  付近及び  $2\theta = 31.0^\circ$  付近にピークを有する銅化合物を含む燃焼触媒を得た。

(2) 得られた燃焼触媒を 8 MPa の圧力で成形後に粉碎し、ふるいにより粒径 1.2 ~ 4 mm の粒状燃焼触媒を得た。

(3) 得られた粒状燃焼触媒 (触媒 1) と、それを大気中 500℃、700℃でそれぞれ4時間焼成して得られた粒状燃焼触媒との合計3種類について、下記の試験例に示した方法により、下記表2に示す自動車排ガス (モデルガス) 中の一酸化炭素及びプロピレンの浄化率 (分解率) を算出した。結果を下記表1に示す。

#### 【0092】

なお、500℃で焼成して得られた粒状燃焼触媒 (触媒 2) は、酸化銅、炭酸カルシウム及び非晶質シリカから構成されていた。700℃で焼成して得られた粒状燃焼触媒 (触媒 3) は、酸化銅、酸化カルシウム及び非晶質シリカから構成されていた。

#### 【0093】

##### 試験例

触媒 1 ~ 3 を 20 g ずつ秤量して、それぞれ図2に示す反応管に入れた。下記表2に示す成分のモデルガスを流量 25.7 l/min で反応管に流しながら、反応管を室温から 450℃まで昇温速度 20℃/min で加熱した。450℃に達した時の反応管出口側から排出される各ガス濃度をガスクロマトグラフィーにより分析して、下記式より一酸化炭素及びプロピレンの浄化率を算出した。

$$* \text{ 浄化率 (\%)} = \{1 - C_0 / C_1\} \times 100$$

$C_0$ : 反応管入口側から導入される一酸化炭素又はプロピレンのガス濃度

$C_1$ : 反応管出口側から排出される一酸化炭素又はプロピレンのガス濃度

【0094】

【表1】

	触媒1 (未焼成)	触媒2 (500℃焼成)	触媒3 (700℃焼成)
一酸化炭素浄化率 (%)	97	96	91
プロピレン浄化率 (%)	59	72	52

【0095】

【表2】

モデルガス組成								
ガス種	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	NO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
ガス濃度 (%)	0.5	0.04	0.17	0.05	14	0.5	74.74	10

【0096】

実施例2 (第2、4発明の燃焼触媒)

(1) 実施例1の(1)で得られた反応後のスラリーを吸引濾過し、固形分を硫酸銅水溶液 (CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O: 138.4g、水: 2000g) と接触させた。次いで、固形分を中性になるまで水洗することにより、シュウ酸カルシウム分を除去した。次いで、固形分を105℃において12時間乾燥させた。これにより、非晶質シリカ、シュウ酸銅及び塩基性硫酸銅 (Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>) を含む燃焼触媒を得た。

(2) 得られた燃焼触媒を8MPaの圧力で成形後に粉砕し、ふるいにより粒径1.2～4mmの粒状燃焼触媒を得た。

(3) 得られた粒状燃焼触媒(触媒4)と、それを大気中500℃、700℃でそれぞれ4時間焼成して得られた粒状燃焼触媒との合計3種類について、上記の試験例に示した方法により、上記表2に示すモデルガス中の一酸化炭素及びプロピレンの浄化率を算出した。結果を下記表3に示す。

【0097】

なお、500℃で焼成して得られた粒状燃焼触媒(触媒5)及び700℃で焼成して得られた粒状燃焼触媒(触媒6)は、いずれも酸化銅及び非晶質シリカから構成されていた。

【0098】

【表 3】

	触媒 4 (未焼成)	触媒 5 (500℃焼成)	触媒 6 (700℃焼成)
一酸化炭素浄化率 (%)	63	71	63
プロピレン浄化率 (%)	59	70	52

## 【0099】

## 実施例 3 (第 2、4 発明の燃焼触媒)

(1) ゾノトライト球状二次粒子からなる合成珪酸カルシウムの水性スラリー 1070 g (固形分 89.2 g) に、硫酸銅水溶液 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 39.3 g、水: 1000 g) を加えて、20℃で 1 時間攪拌 (250 rpm) して反応させた。反応後のスラリーを吸引濾過し、固形分を中性になるまで水洗後、固形分を 105℃において 12 時間乾燥させた。これにより、塩基性硫酸銅 ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) 及び非晶質シリカを含む燃焼触媒を得た。

(2) 得られた燃焼触媒を 8 MPa の圧力で成形後に粉碎し、ふるいにより粒径 1.2 ~ 4 mm の粒状燃焼触媒を得た。

(3) 得られた粒状燃焼触媒 (触媒 7) と、それを大気中 500℃で 4 時間焼成して得られた粒状燃焼触媒との合計 2 種類について、上記の試験例に示した方法により、上記表 2 に示すモデルガス中の一酸化炭素及びプロピレンの浄化率を算出した。結果を下記表 4 に示す。

## 【0100】

なお、500℃で焼成して得られた粒状燃焼触媒 (触媒 8) は、酸化銅、銅酸化物 ( $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ )、硫酸銅及び非晶質シリカから構成されていた。

## 【0101】

【表 4】

	触媒 7 (未焼成)	触媒 8 (500℃焼成)
一酸化炭素浄化率 (%)	64	63
プロピレン浄化率 (%)	59	57

## 【0102】

## 実施例 4 (第 2、4 発明の燃焼触媒)

(1) トバモライト球状二次粒子からなる合成珪酸カルシウムの水性スラリー 7



5 0 g (固形分 5 0 g) に、硝酸銅水溶液 ( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 107.6 \text{ g}$ 、水 : 2 0 0 0 g) を加えて、2 0 °C で 1 時間攪拌 (2 5 0 r p m) し、反応させた。反応後のスラリーを吸引濾過し、中性になるまで水洗後、固形物を 1 0 5 °C において 1 2 時間乾燥させた。これにより、塩基性硝酸銅 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ )、非晶質シリカ及び少量の合成珪酸カルシウム (トバモライト) を含む燃焼触媒を得た。

(2) 得られた燃焼触媒を 8 M P a の圧力で成形後に粉碎し、ふるいにより粒径 1 . 2 ~ 4 m m の粒状燃焼触媒を得た。

(3) 得られた粒状燃焼触媒 (触媒 9) と、それを大気中 5 0 0 °C、7 0 0 °C でそれぞれ 4 時間焼成して得られた粒状燃焼触媒との合計 3 種類について、上記の試験例に示した方法により、上記表 2 に示すモデルガス中の一酸化炭素及びプロピレンの浄化率を算出した。結果を下記表 5 に示す。

#### 【0 1 0 3】

なお、5 0 0 °C で焼成して得られた粒状燃焼触媒 (触媒 1 0) は、酸化銅、 $\alpha$  - 石英 (結晶質シリカ) 及び少量の合成珪酸カルシウム (トバモライト) から構成されていた。7 0 0 °C で焼成して得られた粒状燃焼触媒 (触媒 1 1) は、酸化銅、 $\alpha$  - 石英及び少量の  $\beta$  - ワラストナイトから構成されていた。

#### 【0 1 0 4】

【表 5】

	触媒 9 (未焼成)	触媒 1 0 (5 0 0 °C 焼成)	触媒 1 1 (7 0 0 °C 焼成)
一酸化炭素浄化率 (%)	8 8	8 3	6 8
プロピレン浄化率 (%)	4 9	4 6	3 1

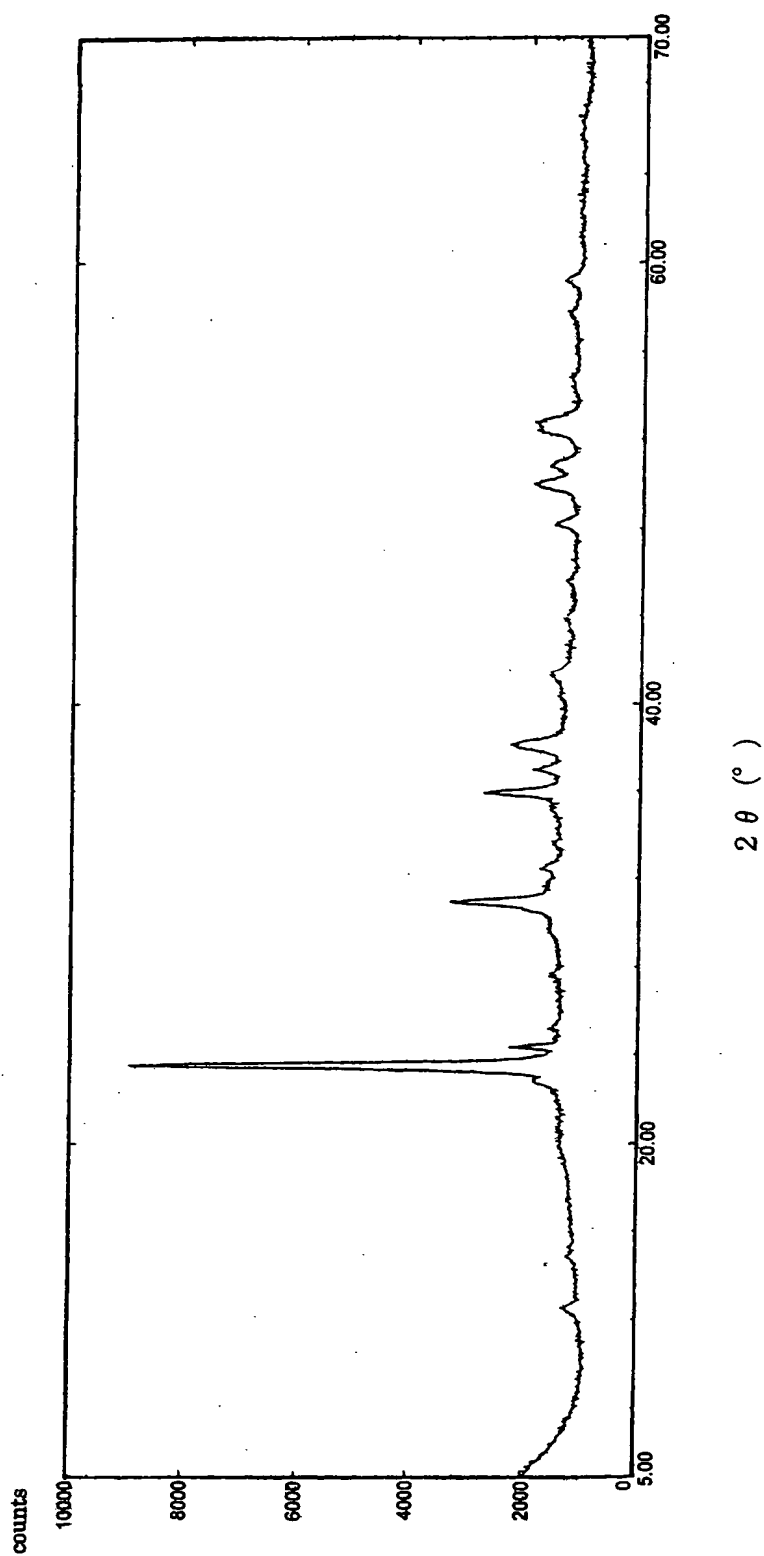
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた粒状燃焼触媒の X 線回折図である。

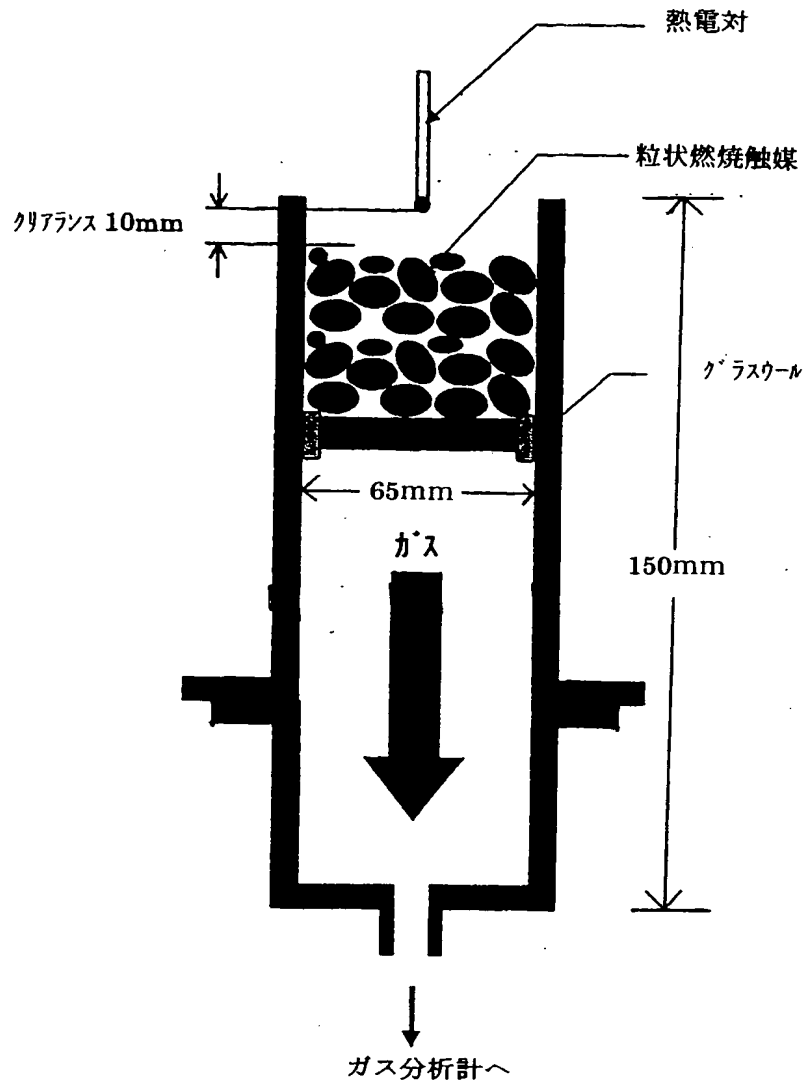
【図 2】 実施例の試験例で用いた反応管の模式図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 従来品よりも安価で且つ排ガス浄化活性の高い燃焼触媒を提供する。

**【解決手段】** 下記の自動車排ガス浄化用燃焼触媒に係る：

- (1) カルシウム塩、非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒、
- (2) 非晶質シリカ及び銅化合物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒、
- (3) 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種、カルシウム塩並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒、及び
- (4) 結晶質シリカ及び非晶質シリカの少なくとも 1 種並びに銅酸化物を含むことを特徴とする自動車排ガス浄化用燃焼触媒。

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 4 9 1 3 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 3 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市浪速区大国 1 丁目 1 番 6 号
氏 名	日本インシュレーション株式会社